

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-038815**

(43)Date of publication of application : **19.02.1991**

(51)Int.Cl.

H01G 9/00

H01G 9/04

(21)Application number : **01-174979**

(71)Applicant : **MURATA MFG CO LTD**

(22)Date of filing : **06.07.1989**

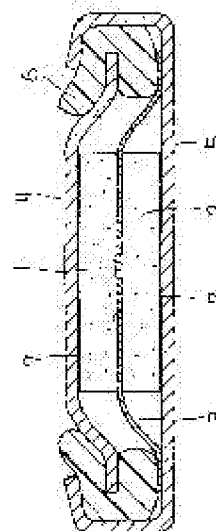
(72)Inventor : **NISHIDA KUNIO
KUNISHI TATSUO
WATANABE KOICHI
IMAGAWA SHUNJIRO**

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance a breakdown strength without sacrificing other characteristics by a method wherein an oxide film on a face coming into contact with an electrolytic solution of a collector is removed.

CONSTITUTION: The following are provided: a separator 3; one pair of polarization electrodes 1, 2 which are arranged so as to be faced via the separator 3; and one pair of collectors 4, 5 which are arranged so as to sandwich the polarization electrodes 1, 2. The collector whose oxide film has been removed and treated is used for a face coming into contact with an electrolytic solution of at least one out of the pair of collectors 4, 5. As a method to remove the oxide film, i.e., a descaling method, a mechanical treatment, a chemical treatment, an electrochemical treatment and the like are available in addition to a polishing treatment; the mechanical treatment is excellent because its effect is comparatively large and problems such as a treatment on a waste fluid and the like are hardly caused. Thereby, it is possible to effectively enhance an element breakdown strength without using a special high-cost metal material.



⑫ 公開特許公報(A) 平3-38815

⑤Int. Cl.⁵H 01 G 9/00
9/04

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E
7924-5E

④公開 平成3年(1991)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑤発明の名称 電気二重層コンデンサ

②特 願 平1-174979

②出 願 平1(1989)7月6日

⑦発明者 西田 邦雄 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所
内⑦発明者 国司 多通夫 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所
内⑦発明者 渡辺 浩一 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所
内⑦発明者 今川 俊次郎 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所
内

⑦出願人 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神2丁目26番10号

⑦代理人 弁理士 宮崎 主税

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

セパレータと、該セパレータを介して対向配置された一対の分極性電極と、分極性電極を挟持するように配置された一対の集電極とを備え、前記集電極間に電解液が配された電気二重層コンデンサにおいて、

前記一対の集電極のうち少なくとも一方の電解液に接する面について酸化被膜が除去処理されている集電極が用いられていることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、例えば機器のメモリ・バックアップ回路に用いられる電気二重層コンデンサに関し、特に、電解液として非水系電解液を用いた電気二重層コンデンサに関する。

〔従来の技術〕

電気二重層コンデンサは、分極性電極と電解液との界面に生成する電気二重層に電荷を蓄積する素子である。構造の一例を、第1図を参照して説明する。

活性炭等の炭素系素材からなる分極性電極1, 2が、セパレータ3を介して対向配置されている。このセパレータ3及び分極性電極1, 2は、一対の金属ケース部材4, 5により挟持された状態で収納されている。金属ケース部材4, 5は、耐腐食性に優れたステンレスよりなり、それぞれ、分極性電極1, 2に電氣的に接続されており、集電極として機能するものである。金属ケース部材4, 5間は、絶縁性ガasket 6により電氣的に絶縁されている。同時に、該ガasket 6により金属ケース部材4, 5で構成されるケース内が密封されている。

上記のような電気二重層コンデンサは、用いる電解液により無機系と有機系とに大別される。そのうち、有機電解液を用いる電気二重層コンデンサとしては、アルカリ金属もしくは4級アンモニ

ウムの過塩素酸塩、テトラフルオロボレート、またはヘキサフルオロフォスフェート等の電解質を、プロピレンカーボネート、γ-ブチラクトン、ジメチルホルムアミドまたはアセトニトリル等の有機溶媒に溶解したものが用いられる。一例が、特開昭59-3914号に開示されている。

ところで、電気二重層コンデンサは、機器のメモリ・バックアップ回路等で用いられる。メモリ・バックアップ回路中で必要とされる耐電圧は、第1図に示した電気二重層コンデンサ素子の耐電圧よりも高いのが普通である。そのため、電気二重層コンデンサ素子を複数個積層し、直列接続してなる複合素子の形態で用いられることが多い。しかしながら、積層により、体積が増加し、かつ直列接続により静電容量が低下するという問題があった。よって、積層数は少ないほうが望ましく、積層数を少なくするには、一個の電気二重層コンデンサ素子の耐電圧を高めることが必要となる。

電気二重層コンデンサ素子の耐電圧は、電荷移動反応である酸化還元反応が、正極及び負極で起

こり始める電位で規制される。集電極を兼ねる金属製ケース部材は、従来、ステンレス系素材を用いて構成されている。この場合、電気二重層コンデンサ素子の耐電圧を決める反応は、正極におけるステンレス系素材の酸化反応と、負極における電解質の還元分解反応であり、その耐電圧は、2.2～2.4Vとされている。

ステンレスは高い耐酸化性や耐腐食性を示すために用いられているものであるが、これはステンレスの表面に存在する酸化皮膜に拠っている。この酸化被膜層は、水溶液中で陽極酸化すると、表面酸化物層が成長して不動態となるが、電気二重層コンデンサの電解液に用いられるような水分量の少ない電解液中では、表面酸化被膜が成長せず酸化溶出し、十分な耐酸化性が得られないことが知られている。

そこで、金属ケースの改良による電気二重層コンデンサの耐電圧向上の試みとして、正極側ケース部材の内面にアルミニウム層を設けたもの（特開昭61-203619）、Mo合金（特開昭6

- 3 -

2-90918）や高クロムステンレス鋼（特開昭62-203322）を用いてケースを構成するもののように、正極の耐酸化性の向上を狙った提案が成されている。

〔発明が解決しようとする技術的課題〕

しかしながら、上述した従来の正極の耐酸化性の向上を狙った方法では、特殊な金属材料を用いるため材料の入手が困難であったり、コストが高く付くおそれがある。

よって、本発明の目的は、特殊な高価な金属材料を用いずとも素子耐電圧を効果的に高め得る電気二重層コンデンサを提供することにある。

〔技術的課題を解決するための手段及び作用〕

電気二重層コンデンサにおいて、負極側の還元反応は、電解質の反応であると考えられていたため、金属ケース材料の選択は余り考慮されてこなかったが、この負極側の金属ケース表面の酸化物層は還元されやすいことも知られており、従って、還元側で素子の耐電圧を高め得る可能性がある。この還元反応を調べるために、本願発明者達は、

- 4 -

有機電解液として過塩素酸テトラエチルアンモニウムのプロピレンカーボネート溶液を用い、ステンレスの耐酸化還元性を調べたところ、負極の還元反応電位はステンレス板をシリコンカーバイド粉末により研磨することにより、卑な方向に変化することを見出した。

他方、正極での酸化反応電位は、種々のステンレスの材質によらず、ほぼ一定の値を示す。第2図に、シリコンカーバイド粉末により湿式研磨処理を行ったSUS-304板と、研磨処理を行わないSUS-304板を負極として用いた場合について、1M過塩素酸テトラエチルアンモニウムのプロピレンカーボネート溶液中における電圧-電流曲線を示す。なお、両者とも正極には研磨処理を行っていないSUS-304板を用いた。

第2図から、湿式研磨処理を行ったステンレス板では、負極での反応が起こりにくくなっていることがわかる。

すなわち、本願発明者らは、上記ステンレス上の酸化被膜の還元反応性について鋭意検討した結

果、いわゆる脱スケール処理を集電極に施すことにより、電気二重層コンデンサの耐電圧を向上させることが可能であることを見出し、本発明を成すに至った。

本発明は、セパレータと、該セパレータを介して対向配置された一对の分極性電極と、この分極性電極を挟持するように配置された一对の集電極とを備え、セパレータ及び分極性電極が収納されている部分に電解液が入れられた電気二重層コンデンサにおいて、前記一对の集電極のうち少なくとも一方の電解液に接する面について酸化被膜が除去処理されている集電極が用いられていることを特徴とする。

脱スケール処理を集電極に施すことにより耐電圧が向上する詳しい機構は不明であるが、脱スケール処理後の集電極の表面に新たな酸化被膜が生成され、この酸化被膜が処理前の酸化被膜に比べて還元反応が起こり難くなっており、このため耐電圧が向上するものと考えられる。

酸化被膜の除去、すなわち脱スケールの方法と

しては、種々の方法が用いられ得る。上述した研磨処理のほか、サンドブラストに代表されるブラストクリーニング処理、グライディング処理等の機械的処理、酸処理若しくは溶融アルカリ処理等の化学的処理、電解処理のような電気化学的処理、または電気化学的処理と機械的処理とを組合わせた電解研磨処理等の方法を例示することができる。

しかしながら、本発明において酸化被膜を除去する方法は上記に限定されるものではない。上記した各処理方法の中では、機械的処理が比較的効果が大きく、また廃液処理等の問題を生じ難いため優れている。化学的処理も有効であるが、集電極の材質や処理までの履歴により必要な処理時間に変化するため注意が必要である。

〔実施例の説明〕

第1図に示した構造を有する電気二重層コンデンサに基づいて、以下の従来例及び実施例1～実施例4を作製した。

従来例

従来例として、活性炭を粉碎しバインダを加え

- 7 -

てプレス成形してなる分極性電極1、2をセパレータ3を介して対向配置させ、SUS-304からなる集電極を構成する金属ケース部材4、5間に収納した。収納に際しては、絶縁性ガスケット6によりケース部材4、5間を絶縁すると共に、カーボンペースト層7を用いて分極性電極1、2とケース部材4、5とを接着した。なお、分極性電極1、2及びセパレータ3に、電解液として1M過塩素酸テトラエチルアンモニウムのプロピレンカーボネート溶液を含浸した。

実施例1

従来例の電気二重層コンデンサにおいて、負極側ケース部材4の内面を800メッシュのシリコンカーバイド粉末を用いて湿式研磨した。それ以外は、従来例と同じ構造を有する。

実施例2

金属ケース部材4の内面を塩酸により酸処理した以外は、従来例と同じ構造の電極二重層コンデンサ。

実施例3

- 8 -

金属ケース部材4を電解液中で電解還元処理した以外は、従来例と同じ構造の電気二重層コンデンサ。

実施例4

金属ケース部材4を電解液中において、シリコンカーバイド粉末を用いて電解研磨処理を行った以外は、従来例と同じ構造の電気二重層コンデンサ。

上記従来例及び実施例1～4の電気二重層コンデンサの耐電圧を下記の第1表に示す。

第 1 表

項 目	処理方法	耐電圧/V
従来例	—	2.4
実施例1	研磨処理	2.8
実施例2	塩酸処理	2.7
実施例3	電解処理	2.7
実施例4	電解研磨処理	2.8

第1表から、各種の脱スケール処理を行った実施例1～4の電気二重層コンデンサでは、耐電圧が従来例に比べて高められていることがわかる。

なお、本願発明者らの実験によればSUS-304以外の鋼種、SUS-316、347及び430等を用いて金属ケース部材を構成した場合においても、同様の効果が確認された。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明によれば、集電極の電解液と接する面上の酸化被膜を除去することにより、他の特性を犠牲にすることなく耐電圧が向上される。しかも、耐電圧向上に際し、Moや高クロムステンレス鋼のような特殊な金属材料を必要としないので、電気二重層コンデンサのコストを高めることもない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に適用される電気二重層コンデンサの構成を示す断面図、第2図は研磨処理を行った場合及び行わない場合の有機電解液中におけるステンレス系素材の電圧-電流特性を示す図である。

図において、1、2は分極性電極、3はセパレータ、4、5は集電極を構成する金属製ケース部

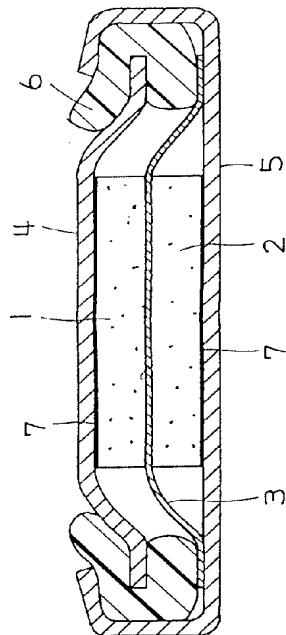
材、6はガスケット、7はカーボンペースト層を示す。

特許出願人 株式会社 村田製作所

代理人 弁理士 宮崎主税



第1図



第2図

